Münster 1936_No24 Phil DiSS

Chemie

Untersuchungen über gemischte Sulfidsysteme

($Ag_2S\,H_2$, Ag_2S-Sb_2S_3-H_2, Ag_2S-PbS-H_2, Sb_2S_3-PbS-H_2) nebst Beobachtungen über thermische Gasentmischung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster.

Vorgelegt von

Willi Knepper

aus Essen-Borbeck.

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i.W.

1936.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Oktober 1935.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547211_0063

Die von R. Schenck und seinen Mitarbeitern (1) durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen sulfidischer Systeme ließen erkennen, daß durch bestimmte Zuschläge die Gleichgewichtslage von Systemen der Art:

$Me_2S + H_2 = 2\,Me + H_2S$ im Falle einer Verbindungsbildung verschoben wird. Diese Untersuchungen konnten so einerseits zur Klärung des Problems der Lenardschen Phosphore (2) dienen und andererseits zur Prüfung der gegenseitigen Beziehungen komplexer Sulfide, wie sie in den natürlichen Mineralien z. B. in den Fahlerzen vorkommen. Auch die vorliegende Arbeit beabsichtigt die Fortführung dieser Untersuchungen, welche das Studium der Beeinflussung der Schwefeltensionen von Schwermetallsulfiden durch andere sulfidische Zuschläge zum Gegenstande hatten.

Bei den sulfidischen Zuschlägen sind zwei Gruppen zu unterscheiden. Zu der einen Gruppe gehören diejenigen, welche bei den Untersuchungstemperaturen keinen meßbaren eigenen Schwefeldampfdruck besitzen z. B. Erdalkalisulfide. Bisher dienten nur solche als Zuschlag. Jetzt sollte untersucht werden, wie das Gleichgewicht durch Zuschläge, die eine eigene gut meßbare Schwefeltension besitzen, verändert wird.

Die Feststellung der Beeinflussung von Bariumsulfid und Strontiumsulfid auf die Schwefeltension des Antimonsulfids von R. Schenck und W. Kroos (1) ließen auch einen Einfluß von Schwermetallsulfiden auf das System Sb — S — H vermuten. Da Bleisulfid und Silbersulfid in zahlreichen Mischungsverhältnissen mit Antimonsulfid als Mineralien (Thioantimonite) auftreten, wurden sie als Zuschlag zum Antimonsulfid gewählt.

Trotzdem das reine System Ag — S — H schon verschiedentlich untersucht worden ist, bestehen noch recht erhebliche Unklarheiten. Zu ihrer Beseitigung wurde es notwendig, den Abbau des Silbersulfides durch Wasserstoff sowohl isotherm als auch bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen.

Es ist einleuchtend, daß das Silbersulfid nicht nur als Zuschlag sondern auch als Grundsulfid verwendet werden kann. Als Zuschlag zu diesem Grundsulfid dienten Bleisulfid und Strontiumsulfid. Das Strontiumsulfid wurde gewählt, um Anschluß an die Berechnungen zu gewinnen, die R. Schenck (2) für die Systeme einiger Sulfidphosphore durchgeführt hat.

Die Schwefeltensionen wurden indirekt durch die Gleichgewichte $Me_2S + H_2 = 2\,Me + H_2S$ gemessen. Das Gas, das sich im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper befindet, wird der Analyse unterworfen.

Doch schon bei den ersten Analysen der Gleichgewichtsgemische von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff traten Unregelmäßigkeiten auf, die auf ein weiteres Problem führten, zum Problem der Beeinflussung der Gleichgewichtsmessungen durch die thermische Entmischung von Gasgemischen, in diesem Falle von Wasserstoff — Schwefelwasserstoff, allgemein von Gasgemischen, die sich aus leichten und schweren nicht miteinander reagierenden Gasen zusammensetzen. Weil nun alle Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Gemischen von diesem thermischen Entmischungseffekt beeinflußt werden, muß dessen Behandlung allem anderen vorangestellt werden.

Zwar wird im weiteren Verlauf auch über andere Arbeiten berichtet, die sich mit dieser Frage beschäftigen. Der Werdegang der vorliegenden Untersuchung über die thermische Entmischung ist trotzdem von Interesse, da er sich aus Abnormitäten bei Gleichgewichtsmessungen ohne Kenntnis der erwähnten Untersuchungen ergeben hat. Denn die letzteren dienten nur zur experimentellen Bestätigung der von Chapman (3) und von Enskog (4) vom Standpunkt der theoretischen Physik aufgestellten Diffusionstheorie. Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich die Bedeutung der Thermodiffusion für die physikalische Chemie und unter Umständen für praktische Fragen.

Versuchsmethodik und Apparatur

Die Entschwefelung der Bodenkörper im Falle des isothermen Abbaues wurde bei 400° C mit Wasserstoff durchgeführt. Die für diese Versuche verwandte Apparatur entsprach der im Schenckschen Laboratorium ausgearbeiteten Anordnung (R. Schenck und Th. Dingmann (5), wie sie neuerdings von F. Kurzen (6) und J. Hoffmann (1) beschrieben worden ist. Für die Untersuchungstemperatur von 400° C bewährten sich die Aluminiumblocköfen ausgezeichnet. Für Temperaturen oberhalb des Aluminiumschmelzpunktes wurden sie durch Oefen mit Kernen aus Sichromalstahl ersetzt.

Der gelegentlich verwendete Schwefelwasserstoff wurde durch Zersetzung von Schwefeleisen (Merck p. a.) durch Schwefelsäure, durch Verflüssigung und zweimalige Fraktionierung erhalten. Der Wasserstoff wurde, wie schon des öfteren in anderen Arbeiten erwähnt, durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge gewonnen.

A. Thermische Gasentmischung.

Bei der Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration des Gasgemisches Wasserstoff-Schwefelwasserstoff, das sich bei 400° C im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper Silbersulfid — Silber befindet, trat folgende merkwürdige Erscheinung auf: Zur Durchführung von Kontrollanalysen wurde das Gas in mehreren Portionen dem Reaktionsrohr entnommen. Das Restgas konnte nicht im Röhrensystem aufbewahrt werden, da zu befürchten war, daß sich die Schwefelwasserstoffkonzentration beim Stehen über Quecksilber verändern würde.

Der Vergleich der einzelnen Analysen zeigte, daß die erste durchschnittlich um 3% höhere Werte als die Kontrollanalyse ergab. Auf der Suche nach der Ursache wurde das Restgas noch

ungefähr 24 Stunden im Reaktionsrohr gelassen. Der Wert, der nach dieser Zeit vorgenommenen Analyse zeigte eine erhebliche Annäherung an den der ersten Analyse. Am klarsten zeigt Tabelle 1 die Verhältnisse.

Tabelle 1.

1. Analyse H_2S in Vol. %	26,83	26,27	25,75	27,10	25,88
2. „ „	22,68	23,27	23,92	23,33	——
2. „ n. 24 Std.	—	—	—	—	24,95

Es stellte sich bald heraus, daß das Verhältnis der Gasmengen, die jeweils für die erste und zweite Analyse dem Reaktionsrohr entnommen wurden, verschieden große Unterschiede zeigte. Jedoch ist der Entmischungseffekt selbst eine Funktion der Konzentration der Komponenten des Gasgemisches. Daß er auch von der Temperatur abhängig ist, wurde erst später festgestellt, sei aber schon hier erwähnt.

Dieser Entmischungseffekt konnte nicht durch die Bunsensche Kapillar-Ausströmung erklärt werden, wenn man den vorsichtig geöffneten Hahn als Kapillare ansehen will, denn dann hätte das Umgekehrte des Beobachteten auftreten müssen, d. h ein niedrigerer Wert der ersten Analyse. Denn der Wasserstoff wird auf Grund seiner größeren Molekulargeschwindigkeit und seiner geringen Masse sich schneller durch die Kapillare bewegen.

Bereits Emmett und Schultz (7) beobachteten bei den Messungen von Wasserstoff-Wasserdampf-Gleichgewichten über Eisenoxyden einen in der gleichen Richtung liegenden Effekt. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten stellten die genannten Autoren bei statischen und dynamischen Methoden Unterschiede bis zu 40% fest, und zwar ergab die statische Methode immer die höheren Werte. Nach ihren Angaben reichert sich das schwerere Gas im heißen Teil an. Sie bezeichneten diese Erscheinung als thermische Diffusion. Schon sie nahmen an, daß der Effekt bei 400—500° C noch größer sein würde, und bestätigten die Annahme qualitativ. Bei H_2-H_2O-Gemischen, deren Konzentration vor der Aufgabe bekannt war, erhielten sie Analysendifferenzen des H_2O-Gehaltes, wie Tabelle 2 zeigt:

Tabelle 2.

Temperatur:	404°	405°	499°	502°	506° C
Differenz:	5,3	4,63	6,5	4,5	5,4

Um zu zeigen, daß bei unseren Versuchen der Bodenkörper an der beobachteten Erscheinung unbeteiligt war, wurde unter denselben Bedingungen, wie beim Abbau von Silbersulfid, ein leeres Rohr an die Apparatur angeschlossen und ebenfalls auf 400° C erhitzt. In dieses leere Rohr wurde analysiertes Mischgas gegeben. Nach einigen Stunden wurde das Gas in der gleichen Weise, wie schon zu Beginn erwähnt, in zwei Portionen dem Reaktionsrohr entnommen und der Analyse unterworfen. Den Effekt gibt Tabelle 3 wieder:

Tabelle 3.

Anal. Mischgas:	27,80	27,80	27,80	47,62	49,48 % H_2S
Analyse der 1. Portion:	30,34	29,38	29,16	48,69	50,52 „
Analyse des Restgases:	25,77	24,32	24,42	46,62	47,59 „

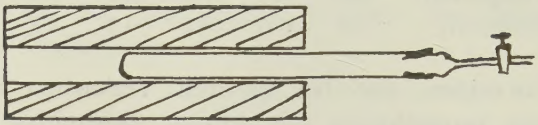
Man könnte versucht sein, anzunehmen, daß das Gas doch noch in dem Rohr eine Veränderung erleidet. Daß sie aber nicht eintritt, ließ sich beweisen, indem durch plötzliches Oeffnen des Hahnes das gesamte Gas dem Rohr entnommen wurde. Bei diesem plötzlichen Ausströmen des Gases in ein großes evakuiertes Röhrensystem wird die Entmischung fast vollständig rückgängig gemacht, und wie die folgende Tabelle 4 zeigt, stimmen die Analysen des Mischgases vor und nach dem Aufenthalt in dem Reaktionsrohr bei 400° C innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 4.

1. Analyse:	54,25	59,10	50,25 % H_2S
2. „	54,14	58,74	50,19 „

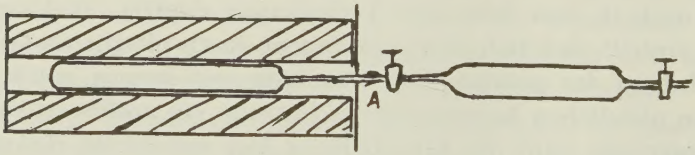
Zur Erläuterung der bisher beschriebenen Versuche ist durch Skizze 1 die Anordnung eines Reaktionsrohres in der Apparatur dargestellt.

Skizze 1.



Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, variieren die Werte der 1. bzw. 2. Analysen, trotzdem Mischgase mit gleichen Konzentrationen aufgegeben wurden. Der Grund für diese Unterschiede liegt darin, daß keine scharfe Trennung des kalten und heißen Teiles des Reaktionsrohres bei dieser Versuchsanordnung stattfand. So gelangten schon Gasmengen aus dem heißen Teil zur ersten Analyse oder umgekehrt. Es lassen sich also nur dann genaue Messungen durchführen, wenn es möglich ist, die verschieden temperierten Gasmengen getrennt abzunehmen und zu analysieren. Deshalb diente zur weiteren Untersuchung des beobachteten Entmischungseffektes folgender Apparat:

Skizze 2.



Es ist zu berücksichtigen, daß die beiden Rohrteile nicht, wie es theoretisch zu fordern wäre, durch eine Kapillare miteinander verbunden sind, sondern durch ein nicht zu weites Rohr und durch einen weit gebohrten Hahn, um die Hemmung der Entmischung durch die Kapillare zu vermeiden. Das Größenverhältnis der einzelnen Teile wurde so gewählt, daß der heiße Teil bei 400° und der kalte Teil bei 20° ungefähr gleiche Gasmengen enthalten.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung ließ sich die eigene Annahme prüfen, daß die thermische Entmischung eine Funktion der Konzentration, der Temperatur und auch des Druckes ist. Aus

dieser Annahme ergibt sich ohne weiteres, daß bei der Untersuchung einer Variablen die übrigen zwei konstant sein müssen.

1. Konzentrationsabhängigkeit.

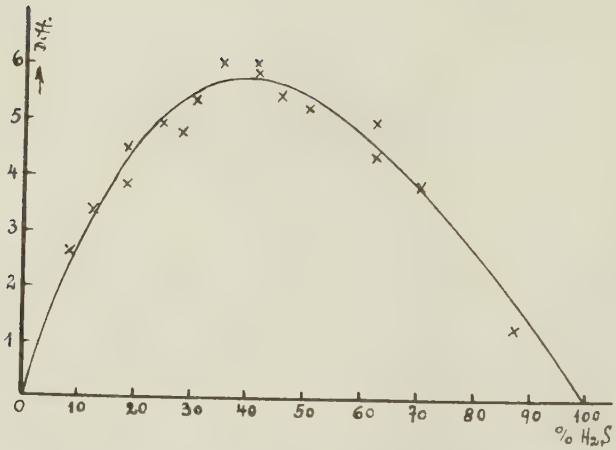
Die Ergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit sind in der Tabelle 5 und in der Figur 1 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Temperatur: 400° Druck: 320 mm

H_2S-Gehalt des aufgegeb. Mischgases in Vol. %	im kalten Teil in Vol. %	im heißen Teil in Vol. %	Differenz
8.28	9,77	7,12	2,65
12,12	14,02	10,61	3,41
18,34	20,87	16,37	4,50
18,55	20,30	16,47	3,83
24,86	27,40	22,46	4,94
28,03	30,78	26,01	4,77
30,66	33,70	28,26	5,44
35,11	38,29	32,26	6,03
41,10	44,75	38,72	6,03
41,44	44,72	38,89	5,83
45,67	48,72	43,30	5,42
50,61	53,52	48,30	5,22
62,69	65,07	60,69	4,97
62,76	65,57	60,60	4,97
70,36	72,52	68,69	3,83
87,09	87,93	86,64	1,29

Figur 1.



Diese Versuche wurden isotherm und isobar bei 400° C und bei 320 mm durchgeführt.

In Figur 1 sind auf der Ordinate die Differenzen der Schwefelwasserstoffkonzentrationen der Gasgemische im heißen und kalten Rohrteil abgetragen, während die Abszisse die Konzentration des aufgegebenen Mischgases angibt. Die Kurve muß in den Punkten 0 und 100 die Abszissenachse schneiden, da Gase mit nur einer Molekülart naturgemäß keine Entmischung zeigen können.

2. Temperaturabhängigkeit der thermischen Entmischung.

Wie Emmett und Schultz (7) bereits angenommen hatten, ist der Effekt der thermischen Diffusion temperaturabhängig, d. h. abhängig von der Differenz der Temperaturen im heißen und kalten Teil der Apparatur. Dementsprechend wurde der Effekt auch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Untersuchung geschah zuerst in dem beschriebenen Glasapparat. Da dieser bei höheren Temperaturen durch Vacuum oder Unterdruck eingedrückt wurde, wurde bis zum Schliff A ein entsprechendes Rohr aus Pythagorasmasse (Haldenwanger) verwandt. Dabei ergaben sich die Werte der Tabelle 6 und die Kurve der

Figur 2 für ein Gasgemisch mit 54,05% H_2S bei dem Druck von 320 mm.

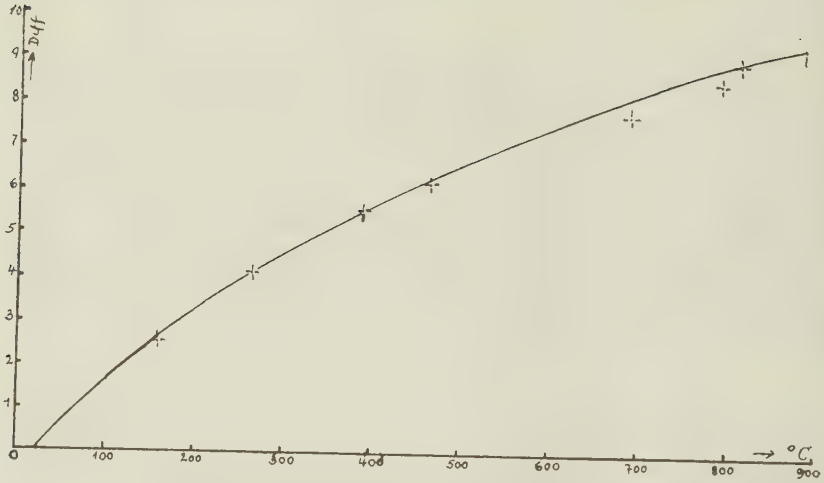
Bei der Temperaturabhängigkeit tritt noch eine kleine Ungenauigkeit ein, die sich dadurch ergibt, daß sich bei steigender Temperatur das Verhältnis der Gasmengen im kalten und heißen Teil der Apparatur verschiebt, d. h. daß die Gasmenge im kalten Teil, gegen die die Entmischung zu leisten ist, sich mit steigender Temperatur erhöht, der Effekt also zu klein ausfällt. Um diese Ungenauigkeit zu umgehen, müßte das Volumen des kalten Teiles variiert werden können. Es ließe sich durch teilweises Ausfüllen mit einer für H_2S indifferenten Flüssigkeit erreichen.

Tabelle 6.

Untersuchungsgas: 54,05 % H_2S Druck: 320 mm

Temperatur im kalten Teil	Temperatur im heißen Teil	% H_2S-Gehalt im kalten Teil	% H_2S-Gehalt im heißen Teil	Differenz
20°	160° C	55,76	53,25	2,51
20°	265	56,65	52,53	4,12
20°	385	57,26	51,71	5,55
20°	465	57,58	51,41	6,17
20°	690	57,95	50,18	7,77
20°	792	58,04	49,54	8,50
20°	812	58,57	49,65	8,92
20°	885	57,70	48,36	9,34

Figur 2.



3. Druckabhängigkeit.

Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit ergab sich die Schwierigkeit, daß nur ein verschwindend kleiner Druckbereich untersucht werden konnte. Die Beobachtungen sind in Tabelle 7 niedergelegt.

Tabelle 7.

Temperatur: 400° im heißen Teil,
20° im kalten Teil.

Untersuchungsgas:			
59,10 % H_2S		53,96 % H_2S	
Druck mm	Diff. d. H_2S-Konzentr.	Druck mm	Diff. d. H_2S-Konzentr.
598,7	5,27	801,0	5,58
376,7	5,18	320,0	5.22
240,0	4,85		

Trotz der geringen Analysenunterschiede sind die Differenzen jedoch bei den größeren Drucken um einen kleinen Betrag höher. Ein genauer Kurvenlauf der Druckabhängigkeit läßt sich nur dann ermitteln, wenn Druckunterschiede von mehreren At-

mosphären zur Untersuchung gelangen. Die eigene Apparatur war für solche Versuche ungeeignet. Die Form der Kurve ist dadurch festgelegt, daß beim Druck Null auch der Effekt Null sein muß, und daß bei Drucksteigerung der Effekt nicht unbegrenzt zunehmen kann.

Bei der Deutung der Versuchsergebnisse wurde festgestellt, daß auf Grund der von Chapman und von Enskog ausgearbeiteten Theorie der Gasdiffusion bereits Dootson (8), Ibbs und Mitarbeiter (9), Elliot und Masson (10) recht eingehende Versuche zur experimentellen Bestätigung der Theorie angestellt hatten. Dootson bestätigte für die Temperaturdifferenz von 15°—250° qualitativ den Effekt der thermischen Diffusion an Gasgemischen von $H_2 - CO_2$ und $H_2 - SO_2$. Er arbeitete statisch und analysierte heißes und kaltes Gas getrennt. Chapman und Dootson nannten die Erscheinung Thermodiffusion. Ibbs und Mitarbeiter arbeiteten zum Teil dynamisch und zum Teil statisch. Sie untersuchten die Gasgemische $H_2 - CO_2$ (bis 600°), ferner $H_2 - CO_2$, $H_2 - N_2O$, H_2—C_2H_4, H_2—N_2, H_2—CO, H_2—Ar, N_2—Ar, He—Ne, H_2—Ne, He—Ar, He—N_2, Ne—Ar bei tiefen Temperaturen bis —190° C. Sie stellten die Abhängigkeit der Entmischung von der Temperatur und von der Konzentration fest, deren Ergebnisse in Kurven niedergelegt wurden. Elliot und Masson nahmen für die Gasgemische H_2—CO_2, He—CO_2, H_2—He isotherme (490°) Konzentrationskurven auf und bestimmten deren Entmischungsoptima. Ibbs und Mitarbeiter wie auch Elliot und Masson stellten die Lage des Optimums bei etwa 55—60% Anteil des leichten Gases fest. Beide zeigten, daß der Effekt dem log T_1/T_2 proportional ist.

Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, wurde bisher der Effekt beim Gasgemisch H_2—H_2S, das bei Gleichgewichtsmessungen über Sulfiden eine Rolle spielt, nicht untersucht ebenso wie bei anderen Gasgemischen, die bei Gleichgewichtsmessungen von Bedeutung sind.

Auch bei diesem Gasgemisch liegt das Entmischungsoptimum bei einem Gehalt von ca. 60% H_2, wie aus den oben wiedergegebenen Versuchsergebnissen hervorgeht (Tabelle 5, Figur 1).

Die Kurve der Temperaturabhängigkeit verläuft ähnlich wie die entsprechenden Kurven bei den oben genannten Gasgemischen. Eine Druckabhängigkeit ist von diesen Autoren nicht beschrieben worden.

Die erwähnten Ergebnisse zeigen den Weg, wie man eine Versuchsanordnung wählen muß, um bei Gleichgewichtsmessungen Fehler zu vermeiden, die von der thermischen Diffusion herrühren. Einzelheiten hierüber werden an anderer Stelle mitgeteilt werden. Daraus ergibt sich auch, daß die statischen Methoden zur Gleichgewichtsmessung gleichwertig neben den dynamischen Methoden stehen, wenn man auf diesen Effekt Rücksicht nimmt. Auch bei Verwendung der dynamischen Methoden kann derselbe Effekt Störungen des Gleichgewichtsbildes bedingen.

Bereits an dieser Stelle muß schon eine vom theoretischen Standpunkt aus einwandfreie Versuchsanordnung beschrieben werden, mit deren Hilfe das wahre Gleichgewicht des Systems Ag—S—H mit erheblicher Genauigkeit gemessen werden konnte. Zum praktischen Gebrauch ist sie weniger geeignet.

Skizze 3.

In einem Metallblock (z. B. für Temperaturen bis 500° in einem Aluminiumblock) liegt, wie Skizze 3 zeigt, ein Glasrohr (Durobax), an das auf einer Seite eine Kapillare angeblasen ist. Nachdem durch das der Kapillare entgegengesetzte Ende das Schiffchen mit dem Bodenkörper so eingeführt ist, daß das Schiffchen in der Mitte des Metallblocks ruht, wird das Rohr vorsichtig zugeschmolzen. Mit dieser Apparatur wurden auch Messungen bei höherer Temperatur durchgeführt. Das Temperaturgefälle von der Mitte des Rohres bis zu seinen Enden betrug durchschnittlich ±12°.

Im Folgenden wird auf die thermische Entmischung nur eingegangen, soweit es zum Verständnis der Versuchsergebnisse erforderlich ist.

Auf Grund der vorhergehenden Erläuterungen könnte nun der Einwand erhoben werden, daß die verwendete Versuchsmethodik unbrauchbar ist, da die Messungen keine exakten Werte geben würden. Das ist nicht der Fall, denn beim isothermen Abbau kommt es auf den Eintritt von Stufen an, d. h. auf eine Phasenänderung. Dabei spielt die absolute Lage des Gleichgewichtes eine nicht so bedeutende Rolle, solange nicht mit diesen Daten gerechnet wird. Jedoch ist noch zu bemerken, daß sich dabei die Fehler in der Hauptsache durch Differenzbildung aufheben.

Im übrigen läßt sich das Auftreten dieser Analysendifferenz vermeiden, wenn das gesamte Gleichgewichtsgas durch plötzliches Öffnen des Hahnes zum Reaktionsraum in das Röhrensystem strömt. Dann erhält man Analysendaten, die innerhalb der Fehlergrenzen recht gut übereinstimmen.

B. Untersuchte Sulfidsysteme.

$Ag_2S—H_2$, $Ag_2S—Sb_2S_3—H_2$, $Ag_2S—PbS—H_2$.
$Ag_2S—SrS—H_2$, $Sb_2S_3—PbS—H_2$.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, unterscheidet sich das Silbersulfid von den in früheren Arbeiten verwandten Zuschlägen dadurch, daß es bei 400° selbst mit dem Wasserstoff reagiert. Bevor sein Einfluß auf die Gleichgewichtslage des Systems Sb—S—H untersucht wurde, ergab sich die Aufgabe, den isothermen Abbau des Silbersulfids durch fraktionierte Reduktion mit Wasserstoff durchzuführen.

Nach der Vorschrift von K. Jellinek und J. Zakowsky (11) wurde das Silbersulfid durch Fällen mittels Schwefelwasserstoff aus einer schwach salpetersauren Lösung von Silbernitrat erhalten. Nach wiederholtem Dekantieren mit heißem Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 150° im Kohlensäurestrom getrocknet. Den bei der Fällung mitgerissenen Schwefel entfernte

ich durch einen Kohlensäurestrom bei 350°. Die Analyse ergab 99,89% des theoretischen Silberwertes.

1. Reines Silbersulfid.

Die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems Silber—Schwefel—Wasserstoff sind bereits für die verschiedenen Temperaturen nach statischen und dynamischen Methoden von mehreren Forschern untersucht worden. Doch weichen alle bisher gefundenen Ergebnisse mehr oder minder stark von einander ab. Auch bei den hier beschriebenen Versuchen traten bedeutende Unterschiede in den Meßergebnissen auf, die aber im Gegensatz zu früheren Untersuchungen reproduzierbar waren und schließlich in allen Einzelheiten gedeutet werden konnten. Es ließen sich nach einer größeren Zahl von Versuchen folgende Variationsmöglichkeiten bzw. Fehlerquellen ermitteln. Man hat es im System Silber—Schwefel—Wasserstoff in einem größeren Temperaturbereich mit zwei von einander verschiedenen, definierten, Gleichgewichten zu tun, die offensichtlich dadurch bestimmt werden, daß entweder Haarsilber (der weitaus häufigere Fall) am Gleichgewicht beteiligt ist oder gewöhnliches Silber (Silberpulver). Sie unterscheiden sich bei völlig gleichen Versuchsbedingungen durch eine Differenz der H_2S—Prozentgehalte der Gleichgewichtslagen von 2,3 bei 400°. Dieser Unterschied wird bei allen früher ausgeführten Versuchen mit Ausnahme der von Pélabon (12) verdeckt, d. h. überlagert von dem Effekt der thermischen Entmischung. Da bei 400° dieser Effekt Unterschiede bis zu 6 hervorrufen kann, wird es verständlich, daß eine Differenz von 2,2 in ihrer Eigentümlichkeit unerkannt blieb.

Man hätte sie jedoch erklären können, wenn man das Aussehen des abgebauten Bodenkörpers beobachtet hätte, wie es bereits Pélabon getan hat. Dieser erhielt bei allen Versuchen immer nur Haarsilber.

a) Isothermer Abbau des reinen Silbersulfids.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Figur 3 wiedergegeben. Die Figur 3 läßt deutlich die beiden Horizontalen erkennen. Die Horizontale a entspricht der Gleichgewichtslage des Systems Silberpulver—Schwefel—Wasserstoff, während die Kurve b die Lage des Systems Haarsilber—Schwefel—Wasserstoff darstellt.

Tabelle 8.

Isothermer Abbau des reinen Silbersulfids bei 400°

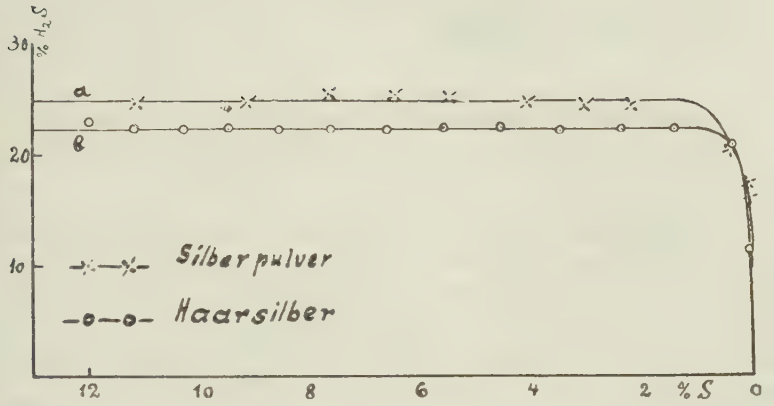
Nr.	Aufg. Gas ccm H_2	Aufg. Gas ccm % H_2S	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt des Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
	a) Einwage: 0,5112 g, Reduktion führte z. Ag-Pulver				
1	30,49		75	24,61	11,04
2	29,38		96	24,60	9,14
3	21,47		83	25,56	7,65
4	16,44		79	25,43	6,47
5	13,72		70	25,17	5,48
6	19,09		84	24,75	4,09
7	7,78		77	24,64	3,51
8	6,60		67	24,37	3,02
9	10,78		87	24,19	2,21
10	27,34		80	20,13	0,47
11	27,55	12,57	71	17,54	0,05
12	20,94	15,91	69	16,26	0,08
13	6,91		78	0,47	0,07
	b) Einwaage: 0,5002 g, Reduktion f. z. Ag-Pulver				
1	11,51		94	24,56	
2	8,68		71	24,48	
3	7,24		87	24,53	

Nr.	Aufg. Gas ccm		Einwirk.	H_2S-Gehalt des	Rest-% S im
	H_2	% H_2S	Std.	Endgases	Bodenkörper
	c) Einwage: 0,7728 g, Reduktion f. z. Haarsilber				
1	25,78		82	22,94	11,96
2	22,14		79	22,25	11,13
3	22,96		70	22,25	10,26
4	20,41		69	22,32	9,46
5	23,56		69	22,18	8,53
6	22,96		71	22,28	7,60
7	24,12		76	22,19	6,60
8	24,17		168	22,47	5,57
9	23,47		63	22,38	4,54
10	24,13		56	22,05	3,49
11	24,38		60	22,24	2,39
12	21,00		68	22,15	1,42
13	23,34		69	20,99	0,39
14	12,95		71	11,43	0,07
	d) Einwage: 0,4474 g. Reduktion f. z. Haarsilber.				
1	12,07		71	23,18	12,14
2	14,03		96	22,77	11,21
3	12,66		68	22,71	10,49
4	21,49		74	22,40	9,03
5	19,56		82	22,10	7,55
6	20,08		89	22,17	6,11
7	18,03		74	22,45	4,76
8	19,66		73	22,11	3,28
9	19,20		85	21,74	1,95

Sie unterscheiden sich durch eine Differenz von 2,2 % Schwefelwasserstoff. Diese Differenz läßt sich thermodynamisch verstehen, wie weiter unten ausgeführt werden soll.

Metallisches Silber besitzt nicht nur im flüssigen Zustand ein Lösungsvermögen für Silbersulfid, sondern auch im festen Zustand, wie aus dem Kurvenverlauf zu erkennen ist. Dieses Lösungsvermögen konnte hierdurch zum ersten Male nachgewiesen werden. Die Berechnung der Löslichkeit des Silbersulfids in Silberpulver ergibt bei 400° C etwa 10%.

Figur 3.



Dem Abfall der Kurve b bei einem Gehalt von 1% Schwefel im Bodenkörper entspricht eine Löslichkeit des Silbersulfids in Haarsilber von etwa 8% bei derselben Untersuchungstemperatur. Denn das univariante System längs der Horizontalen wird beim Abfall divariant, d. h. außer der Temperatur muß auch die Schwefelkonzentration im Bodenkörper festgelegt werden, um gleiche Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Gasphase zu erhalten. Längs des schrägen Abfalls liegt jedoch nur eine feste Lösung von Silbersulfid in Silber als einzige feste Bodenphase vor, deren Zusammensetzung durch den fraktionierten Schwefelentzug ständig verändert wird.

Alle hier angegebenen Abbauten wurden in einer Versuchsanordnung durchgeführt, wie sie Skizze 1 wiedergibt. Daraus geht hervor, daß nach dem über die thermische Gasentmischung Gesagten die Schwefelwasserstoff-Analysenwerte sämtlich zu hoch sind. Zur Bestimmung der wahren Gleichgewichtslage des Systems Silber—Schwefel—Wasserstoff bediente ich mich des Rohres, wie es in Skizze 3 und im Abschnitt über die thermische Gasentmischung beschrieben worden ist.

Die Reduktion führte zum Haarsilber. Die Gasphase enthielt im Gleichgewicht bei 400° 21,28% Schwefelwasserstoff, während die Konzentration in der bisher benutzten Anordnung 22,29%

Schwefelwasserstoff betrug. Demnach ist auch die Schwefelwasserstoffkonzentration, die mit Silberpulver im Gleichgewicht steht, um 1% tiefer anzunehmen.

b) Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten des Systems Silber—Schwefel—Wasserstoff.

Schon wiederholt wurde die Gleichgewichtskonstante dieses Systems in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, doch die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter wichen stark von einander ab. Auf Grund der Erkenntnis, daß man es im System Silber—Schwefel—Wasserstoff mit zwei möglichen Gleichgewichtslagen zu tun hat, und auf Grund der Erfahrung über die thermische Gasentmischung wurde auch in der vorliegenden Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$ einer Prüfung unterzogen.

Die Untersuchung wurde in drei Rohren durchgeführt. Zwei derselben unterschieden sich nur dadurch, daß ein großer Teil des kalten Raumes eines Rohres durch einen Pythagoras-Füllstab ausgefüllt war. Zur dritten Untersuchung diente das Rohr, wie es in Skizze 3 dargestellt ist. Allerdings führte bei diesem Versuch die Reduktion zum Haarsilber, während die beiden anderen Abbauten zum Silberpulver führten. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 9 vereinigt. Den Kurvenverlauf veranschaulicht das Diagramm (Figur 4), in dem auf der Ordinate die Schwefelwasserstoffkonzentrationen aufgetragen sind. Die Kurve I entspricht den Versuchen, die mit dem Rohr ohne Füllstab durchgeführt wurden, die Kurve II den Versuchen im Rohr, deren kalter Teil einen Füllstab enthielt (in beiden Rohren entstand Silberpulver). Die Kurve III gibt die wahre Gleichgewichtslage des Systems Haarsilber—Schwefel—Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Deutlich ist aus I und II der Einfluß der thermischen Entmischung zu sehen. Es fallen also die Werte bei gesteigertem Volumen des kalten Teiles höher aus.

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$ im System Silber—Schwefel—Wasserstoff.

ber—Schwefel—Waserstoff.

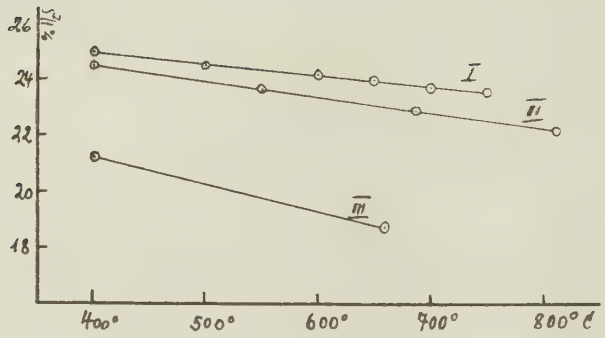
Tabelle 9.

Temp.	Ag-pulver o. Füllst.		m. Füllst.		Haarsilber	
°C	% H_2S	K	% H_2S	K	% H_2S	K
400	25,00	0,333	24,53	0,325	21,28	0,270
500	24,56	0,326				
550			23,66	0,310		
600	24,15	0,318				
650	23,99	0,315				
660					18,75	0,233
688			22,85	0,296		
700	23,67	0,310				
750	23,50	0,307				
810			22,10	0,283		

Tabelle 10.

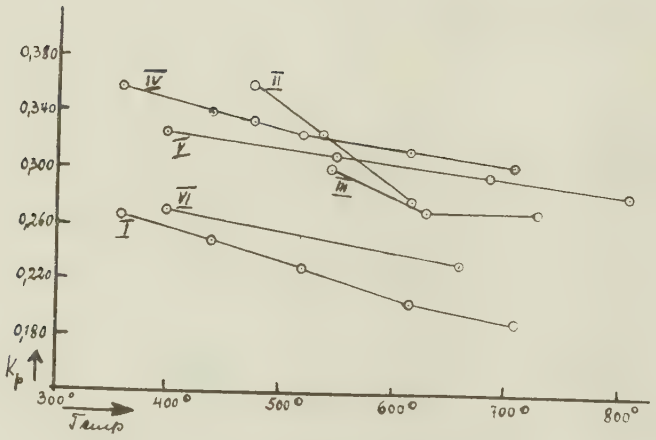
	K-Werte von					
		Keyes u.	Jellinek		Knepper	
Temp.	Pélabon	Felsing	Zakowsky	Watanabe	Ag-Pulver	Ag-Haarsilber
360	0,266			0,358		
400					0,325	0,270
440	0,248			0,340		
476		0,359		0,333		
520	0,229			0,326		
538		0,325				
545			0,300	0,322		
550					0,310	
615	0,205			0,314		
617		0,278		0,313		
630			0,270	0,312		
660						0,233
688					0,296	
710	0,192			0,304		
730			0,270			
810					0,283	

Figur 4.



Eigene Beobachtungen.

Figur 5.



Vergleich mit fremden Beobachtungen.

Zum Vergleich der eigenen Werte der Gleichgewichtskonstanten mit denen anderer Beobachter sind die Ergebnisse für Temperaturen bis 810° in Tabelle 10 und Figur 5 wiedergegeben, während die Figur 4 nur die eigenen Werte enthält. Da die Kurve I (Figur 4) auf Grund thermischer Entmischung zu hohe Werte wiedergibt, sind in Figur 5 nur die K-Werte eingetragen,

die den Kurven II und III der Figur 4 entsprechen (V und VI der Zeichnung Fig. 5).

Die in das Diagramm (Figur 5) eingetragenen K-Werte sind die Ergebnisse von

Pélabon (12)	Kurve I	
Keyes u. Felsing (13)	„ II	
Jellinek u. Zakowsky (15)	„ III	
Watanabe (14)	„ IV	
Eig.	„ V	(für Silberpulver)
„	„ VI	(für Haarsilber).

Der abweichende Verlauf der Kurve II von Keyes u. Felsing erklärt sich dadurch, daß die Punkte Mittel aus K-Werten darstellen, die sich bei ein und derselben Temperatur außerordentlich unterscheiden.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Kurve von Watanabe. In dem Bereich von 500—700° deckt sie sich mit unserer Kurve I in Figur 4, wenn man die K-Werte in Schwefelwasserstoffprozente umrechnet und in dasselbe Diagramm einträgt. Dadurch wird genügend klar, daß die zu hohen Werte von Watanabe auf der thermischen Entmischung beruhen. Auch bei diesen Versuchen war Silberpulver am Gleichgewicht beteiligt.

Nun zur Kurve III von Jellinek und Zakowsky. Nach allem bisher Gesagten ist es durchaus möglich, daß die Kurve V etwas tiefer liegt, vielleicht könnte sie in den K-Bereich der Kurve III fallen, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich ist. Doch ist der Verlauf der Kurve III mit dem Knickpunkt bei 630° C sicher nicht richtig. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, was Jellinek und Zakowsky (15) über die Genauigkeit ihrer Versuchsmethodik berichten. Auch ihre Gleichgewichte sind für das System Silberpulver—Schwefel—Wasserstoff gemessen.

Im Gegensatz zu allen anderen Beobachtern hat Pélabon (12), wie ich bereits angab, das Gleichgewicht für Haarsilber gemessen. Seine Werte liegen aber immer tiefer als die meinen. Eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung ist nicht anzunehmen, da sich Pélabon mit der Einstelldauer der Gleichgewichte ein-

gehend beschäftigt hat. Die Erniedrigung der Gleichgewichtslage beim Abkühlen ist ausgeschlossen, da mit sinkender Temperatur die Schwefel-Wasserstoffkonzentration steigt. Man muß den Grund wohl im Analysenverfahren suchen. Pélabon führte die Analysen so durch, daß er einige Tropfen gesättigter Kalilauge in das Analysengas einführt. Nach unserer Erfahrung gibt eine Kalilauge nur für die Absorption von Schwefelwasserstoff einwandfreie Werte, wenn sich in der gesättigten Kalilauge noch festes Kaliumhydroxyd befindet. Das bei der Reaktion entstehende Wasser verhindert durch Hydrolyse die vollkommene Absorption des Schwefelwasserstoffes. Dadurch fallen naturgemäß die K-Werte zu tief aus. Deshalb wurde bei den eigenen Versuchen die Kalilauge nur so lange verwandt, als sie noch festes Kaliumhydroxyd enthielt.

Da die Systeme Silberpulver—Schwefel—Wasserstoff und Haarsilber—Schwefel—Wasserstoff verschiedene Gleichgewichtslagen besitzen, müssen diese Reduktionsvorgänge auch verschiedene Wärmetönungen besitzen.

Sie lassen sich mit Hilfe der van't Hoffschen Reaktionsisochore

$$Q = \frac{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\log K_1 - \log K_2)}{T_1 - T_2}$$

berechnen.

Im Temperaturintervall von 400—660° C betragen sie für die Reduktion zum Silberpulver:

$$T_1 = 673{,}2^0,\ T_2 = 933{,}2^0,\ K_1 = 0{,}325,\ K_2 = 0{,}299^*)$$
$$Q = -393{,}5 \text{ cal}$$

Bei der Reduktion:

$$Ag_2S + H_2 \gtrless 2Ag_H + H_2S \quad (Ag_H = \text{Haarsilber})$$

beträgt die Wärmetönung

$$Q = -699{,}7 \text{ cal}$$

wenn $T_1 = 673{,}2^0$, $T_2 = 933{,}2^0$, $K_1 = 0{,}270$, $K_2 = 0{,}233$ beträgt.

*) Extrapoliert.

Obwohl bei diesen Versuchen immer das gleiche Silbersulfid verwandt wurde, tritt ein Unterschied in der Wärmetönung auf. Dieser Unterschied kann demnach nur auf einer Energiedifferenz zwischen Silberpulver und Haarsilber beruhen, wenn man voraussetzt, daß bei der Untersuchungstemperatur von 400° keine instabilen Silbermodifikationen auftreten. Würden sie aber vorhanden sein, dann stünde das Haarsilber mit ihnen im Zusammenhang.

Die Energiedifferenz läßt sich nach folgendem Gleichungsschema ermitteln:

$$Ag_2S + H_2 = 2Ag_P + H_2S - 393{,}5 \text{ cal}$$
$$Ag_2S + H_2 = 2Ag_H + H_2S - 699{,}7 \text{ cal}$$

durch Subtraktion: $$0 = 2Ag_H - 2Ag_P - (699{,}7 - 393{,}5) \text{ cal}$$
$$Ag_P - Ag_H = -153{,}1 \text{ cal}$$
$$Ag_P = Ag_H - 153{,}1 \text{ cal}$$

Die Abweichung der aus meinen Werten berechneten Wärmetönungen von denen Jellineks und Zakowskys (11) erklärt sich aus dem verschiedenen Verlauf der Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage. Vergleichbar mit den Werten sind nur die für Silberpulver.

Es erhebt sich die Frage, wie es möglich ist, daß ein Stoff im gleichen Kristallsystem bei verschiedener Kristallausbildung einen Unterschied des Energieinhaltes zeigen kann. In dem gefundenen Ausmaß erscheint es nicht möglich.

Auf der Suche nach ähnlich gelagerten Verhältnissen könnte man an den Vergleich mit dem weißen und grauen Zinn denken. Es findet ein Uebergang vom tetragonalen in rhombisches Zinn bei der Temperatur von 19° (F. Lange 1924) statt. Auf Grund der Energiedifferenz ist es möglich, auch beim Silberpulver und Haarsilber einen wenn auch geringen Unterschied in der Kristallstruktur anzunehmen. Jedoch kann man diese Annahme nur machen, wenn bei der Untersuchung der Haarsilberkristalle (R. Schenck, R. Fricke und G. Brinkmann [16]) derartige geringfügige Abweichungen nicht in Erscheinung getreten wären. Auf Grund des hier mitgeteilten unterschiedlichen Verhaltens beider Silber-

arten werden zur Zeit von Herrn Privatdozent Dr. G. Brinkmann röntgenographische Aufnahmen gemacht. Die bisherigen Ergebnisse lassen jedenfalls das Vorhandensein von Spannungen und Deformationen in dem Haarsilberkristall vermuten.

Wenn zwei Modifikationen des Silbers vorliegen, dann ist eine weitere Frage: In welcher Beziehung stehen die beiden Modifikationen zueinander? Bei einem Blick auf das Diagramm (Fig. 5) erkennt man eine Konvergenz der eigenen Kurven. Diese Konvergenz läßt einen Umwandlungspunkt vermuten, der bei tiefer Temperatur (etwa zwischen 0 und —100°) liegt und in dem beide Modifikationen im Gleichgewicht sind.

2. Das System Antimonsulfid + Silbersulfid.

wurde bei 400° in folgenden Mischungsverhältnissen untersucht und die Ergebnisse in den angegebenen Tabellen und Figuren wiedergegeben:

2,01	Sb_2S_3	+	1	Ag_2S:	Tab.	11 a,	Figur	6 a
1	„	+	1	„ :	„	11 b,	„	6 b
1	„	+	3,06	„ :	„	11 c,	„	6 c
1	„	+	10,02	„ :	„	11 d,	„	6 d.

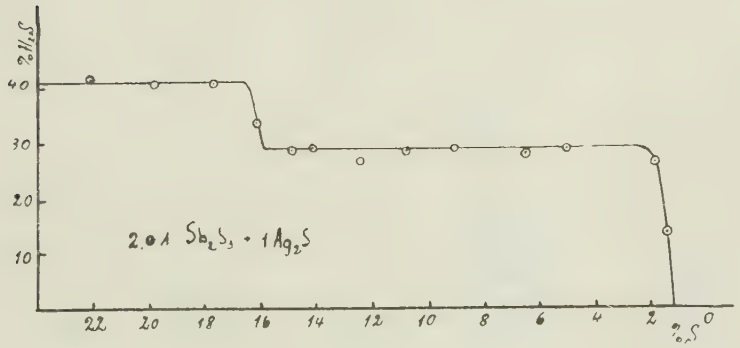
In den Abbaudiagrammen, Figur 6a—6d, treten drei Horizontalen auf, die den Gleichgewichten mit den Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 41% (Figur 6a), 33,7% (Fig. 6c und 6d) und 29,8% (Fig. 6a—6d) entsprechen. Die geringen Abweichungen der Lagen der Horizontalen in den einzelnen Diagrammen können durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse herbeigeführt werden. Alle Kurven endigen nicht, wie erforderlich, im Punkte 0% Schwefel. Wie die Wägungen der abgebauten Bodenkörper ergaben, entsprachen die nicht erfaßten Schwefelmengen dem Verlust an Antimonsulfid, das auf Grund seiner Flüchtigkeit in den kalten Rohrteil sublimiert war. Auffällig in allen Diagrammen ist, daß trotz eines größeren Ueberschusses von Silbersulfid dessen Gleichgewichtslage nicht auftritt, statt dessen erscheint eine Horizontale bei 33,7% Schwefelwasserstoff, die sich mit Erhöhung des Silbersulfidüberschusses verlängert.

Der Abbau der Mischung 2,01 $Sb_2S_3 + 1Ag_2S$ beginnt mit der Gleichgewichtslage von 41% Schwefelwasserstoff, die der Lage des reinen Antimonsulfids entspricht. Nach Entzug von 3 Atomen Schwefel fällt die Kurve ab auf die Horizontale 29,8%. Aus dem Diagramm läßt sich demnach entnehmen, daß eine Verbindungsbildung eingetreten ist. Diese Verbindung mit der Gleichgewichtslage von 29,8% Schwefelwasserstoff besitzt das Mischungsverhältnis $Sb_2S_3 : Ag_2S = 1 : 1$. Sie entspricht dem bekannten Mineral Miargyrit.

Zur weiteren Deutung der Phasenverhältnisse in den Abbaudiagrammen, Fig. 6a—6d, trägt man die Versuchsergebnisse in das Konzentrationsdreieck Silber—Antimon—Schwefel ein (Figur 7). Die dünn gestrichelten Linien sind Abbauausschnitte der Diagramme, Fig. 6a—6d. Der jeweilige Abbau beginnt an der Verbindungslinie Ag_2S—Sb_2S_3.

Die Kurven 6c und 6d ergeben, daß die Horizontalen 33,7% und 29,8% H_2S durch ein Lösungsgebiet verbunden sind. Es beginnt in der Kurve, Fig. 6c, bei einem Gehalt von 15,4% Schwefel und endet bei 13% Schwefel im Bodenkörper. Mit Erhöhung des Silbersulfidüberschusses wird es kleiner, wie aus Figur 6d zu erkennen ist. Es beginnt dort bei 5,7% und endet bei 4,2% Schwefel.

Figur 6a.



arten werden zur Zeit von Herrn Privatdozent Dr. G. Brinkmann röntgenographische Aufnahmen gemacht. Die bisherigen Ergebnisse lassen jedenfalls das Vorhandensein von Spannungen und Deformationen in dem Haarsilberkristall vermuten.

Wenn zwei Modifikationen des Silbers vorliegen, dann ist eine weitere Frage: In welcher Beziehung stehen die beiden Modifikationen zueinander? Bei einem Blick auf das Diagramm (Fig. 5) erkennt man eine Konvergenz der eigenen Kurven. Diese Konvergenz läßt einen Umwandlungspunkt vermuten, der bei tiefer Temperatur (etwa zwischen 0 und —100°) liegt und in dem beide Modifikationen im Gleichgewicht sind.

2. Das System Antimonsulfid + Silbersulfid.

wurde bei 400° in folgenden Mischungsverhältnissen untersucht und die Ergebnisse in den angegebenen Tabellen und Figuren wiedergegeben:

2,01	Sb_2S_3	+	1	Ag_2S:	Tab.	11 a,	Figur	6 a
1	„	+	1	„ :	„	11 b,	„	6 b
1	„	+	3,06	„ :	„	11 c,	„	6 c
1	„	+	10,02	„ :	„	11 d,	„	6 d.

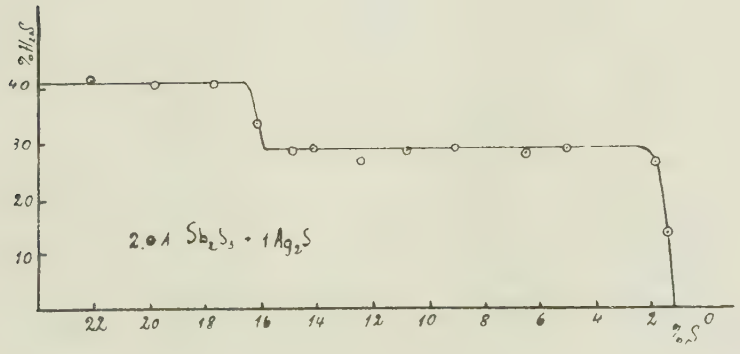
In den Abbaudiagrammen, Figur 6a—6d, treten drei Horizontalen auf, die den Gleichgewichten mit den Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 41% (Figur 6a), 33,7% (Fig. 6c und 6d) und 29,8% (Fig. 6a—6d) entsprechen. Die geringen Abweichungen der Lagen der Horizontalen in den einzelnen Diagrammen können durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse herbeigeführt werden. Alle Kurven endigen nicht, wie erforderlich, im Punkte 0% Schwefel. Wie die Wägungen der abgebauten Bodenkörper ergaben, entsprachen die nicht erfaßten Schwefelmengen dem Verlust an Antimonsulfid, das auf Grund seiner Flüchtigkeit in den kalten Rohrteil sublimiert war. Auffällig in allen Diagrammen ist, daß trotz eines größeren Ueberschusses von Silbersulfid dessen Gleichgewichtslage nicht auftritt, statt dessen erscheint eine Horizontale bei 33,7% Schwefelwasserstoff, die sich mit Erhöhung des Silbersulfidüberschusses verlängert.

Der Abbau der Mischung 2,01 Sb_2S_3+1Ag_2S beginnt mit der Gleichgewichtslage von 41% Schwefelwasserstoff, die der Lage des reinen Antimonsulfids entspricht. Nach Entzug von 3 Atomen Schwefel fällt die Kurve ab auf die Horizontale 29,8%. Aus dem Diagramm läßt sich demnach entnehmen, daß eine Verbindungsbildung eingetreten ist. Diese Verbindung mit der Gleichgewichtslage von 29,8% Schwefelwasserstoff besitzt das Mischungsverhältnis $Sb_2S_3 : Ag_2S = 1 : 1$. Sie entspricht dem bekannten Mineral Miargyrit.

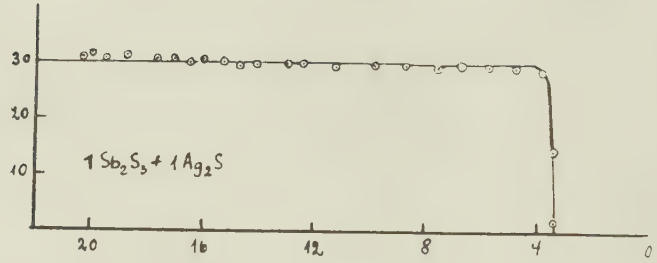
Zur weiteren Deutung der Phasenverhältnisse in den Abbaudiagrammen, Fig. 6a—6d, trägt man die Versuchsergebnisse in das Konzentrationsdreieck Silber—Antimon—Schwefel ein (Figur 7). Die dünn gestrichelten Linien sind Abbauausschnitte der Diagramme, Fig. 6a—6d. Der jeweilige Abbau beginnt an der Verbindungslinie Ag_2S—Sb_2S_3.

Die Kurven 6c und 6d ergeben, daß die Horizontalen 33,7% und 29,8% H_2S durch ein Lösungsgebiet verbunden sind. Es beginnt in der Kurve, Fig. 6c, bei einem Gehalt von 15,4% Schwefel und endet bei 13% Schwefel im Bodenkörper. Mit Erhöhung des Silbersulfidüberschusses wird es kleiner, wie aus Figur 6d zu erkennen ist. Es beginnt dort bei 5,7% und endet bei 4,2% Schwefel.

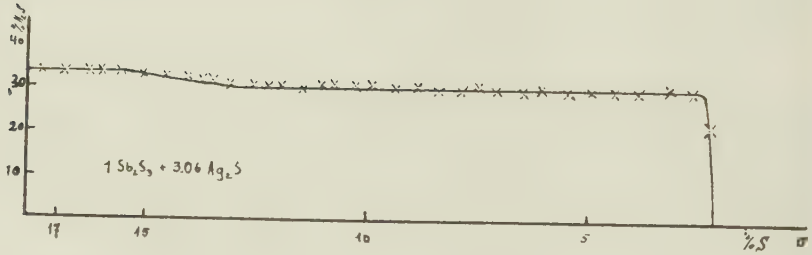
Figur 6a.



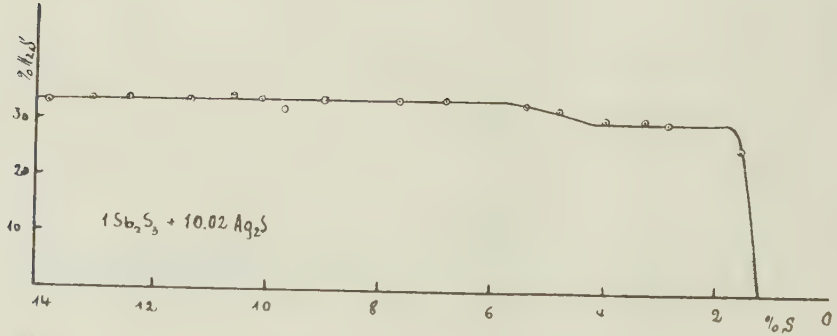
Figur 6b.



Figur 6c.



Figur 6d.



Figur 7.

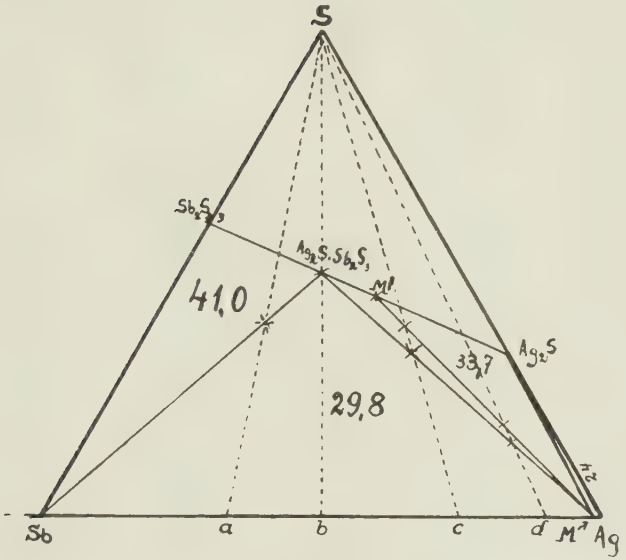


Tabelle 10.

Isothermer Abbau von Antimonsulfid mit Zuschlägen von Silbersulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
	a) 2,01 Sb_2S_3 + 1 Ag_2S			
	Einwage: 0,3116 g Sb_2S_3 + 0,1131 g Ag_2S			
1	18,55	135	41,44	22,15
2	20,66	72	40,64	19,82
3	17,52	119	40,89	17,69
4	15,16	78	33,82	16,11
5	13,27	74	28,62	14,88
6	6,60	68	29,16	14,25
7	20,01	74	26,74	12,44
8	16,52	71	28,35	10,79
9	16,19	89	28,99	9,08
10	23,88	78	27,93	6,53
11	13,21	68	28,84	5,01

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
12	28,22	67	26,27	1,90
13	7,63	67	13,52	1,45
14	17,81	76	0,22	1,44
	b) 1 Sb_2S_3 + 1 Ag_2S			
	Einwage: 0,4701 g Sb_2S_3 + 0,3407 g Ag_2S.			
1	27,87	76	30,85	20,63
2	13,85	96	31,57	20,00
3	9,48	83	30,43	19,57
4	17,68	78	31,12	18,75
5	22,75	71	30,23	17,70
6	12,65	85	30,25	17,09
7	12,22	78	29,87	16,53
8	10,09	67	30,18	16,04
9	15,30	87	30,00	15,29
10	11,77	81	29,09	14,73
11	12,43	84	29,77	14,11
12	14,64	70	29,75	13,06
13	17,53	75	29,81	12,46
14	21,87	79	29,16	11,33
15	26,26	88	29,26	9,93
16	20,63	70	29,13	8,80
17	20,41	67	28,90	7,67
18	15,37	70	29,38	6,78
19	16,59	74	29,08	5,81
20	15,73	73	28,84	4,88
21	16,41	69	28,05	3,92
22	16,27	94	14,01	3,52
23	7,46	73	1,63	3,42
	c) 3,06 Ag_2S + 1 Sb_2S_3			
	Einwage: 1,1053 g Ag_2S + 0,4944 g Sb_2S_3.			
1	13,13	124	33,97	17,36
2	19,62	184	33,75	16,86
3	21,71	72	33,60	16,30
4	11,55	100	33,79	16,00
5	16,55	114	33,97	15,55
6	20,09	76	32,89	15,03
7	19,03	86	32,53	14,54

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
8	17,75	93	32,50	14,07
9	12,35	120	31,69	13,75
10	9,70	82	31,55	13,50
11	15,87	76	30,82	13,09
12	19,89	69	30,36	12,59
13	12,91	93	30,89	12,25
14	11,39	74	30,67	11,95
15	20,87	114	29,95	11,42
16	15,43	79	30,79	11,01
17	9,47	85	31,02	10,75
18	16,95	51	30,89	10,29
19	14,16	64	30,86	9,90
20	19,98	108	30,00	9,36
21	18,02	89	30,14	8,87
22	18,66	67	29,44	8,36
23	17,53	67	29,41	7,89
24	14,67	109	30,46	7,47
25	15,04	71	29,73	7,04
26	21,07	97	29,12	6,46
27	14,67	68	30,08	6,03
28	19,15	74	29,29	5,48
29	18,61	82	29,34	4,94
30	18,48	91	29,37	4,40
31	20,26	72	29,22	3,80
32	19,63	73	30,25	3,19
33	17,77	86	29,34	2,65
34	15,20	76	26,46	2,28
	d) 1 Sb_2S_3 + 10,02 Ag_2S			
	Einwage: 0,1163 g Sb_2S_3 + 0,8504 g Ag_2S.			
1	21,06	134	33,08	13,89
2	15,32	72	33,72	13,21
3	16,68	119	33,76	12,46
4	23,99	77	33,18	11,37
5	16,32	74	34,10	10,59
6	10,82	68	33,54	10,08
7	12,00	74	31,75	9,67
8	11,40	75	33,69	8,98
9	10,33	89	26,18	8,58

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
10	19,22	78	33,71	7,62
11	15,98	68	33,95	6,80
12	28,00	67	32,99	5,37
13	11,81	67	32,10	4,77
14	16,48	76	30,72	3,96
15	12,67	173	30,65	3,25
16	9,67	65	29,54	2,85
17	18,50	57	26,87	2,02
18	10,87	61	25,84	1,55

Aus dem Dreiecksdiagramm ist ersichtlich, daß fünf Felder auftreten, wenn man das Feld $Ag_2S - Sb_2S_3 - S$ nicht berücksichtigt. Die Phasen werden angegeben durch die Eckpunkte der Dreiecke. Der Schnitt a (Mischungsverhältnis Antimonsulfid : Silbersulfid = 2,01 : 1) beginnt mit der Gleichgewichtslage des reinen Antimonsulfids = 41 % Schwefelwasserstoff und durchläuft das Feld mit den drei Phasen $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S - Sb - Sb_2S_3$, die die Lage der Horizontalen bei 41 % in Figur 6a bestimmen. Nach Entzug des Schwefels aus dem überschüssigen Antimonsulfid verläuft der Schnitt durch das Feld mit den Phasen: Verbindung $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ — metall. Antimon und gesättigte Silber-Antimon-Mischkristalle (M). Dieses Feld wird von allen untersuchten Mischungen mehr oder minder lange durchlaufen.

Der Schnitt, der Mischung von 1 Sb_2S_3 + 1 Ag_2S entsprechend, tritt sofort in dieses Feld ein, während beim Abbau der Mischungen im Verhältnis Antimonsulfid : Silbersulfid = 1 : 3 bzw. 1 : 10 zwei neue Felder durchlaufen werden, und zwar das Feld mit der Gleichgewichtslage 33,7 % H_2S und das Lösungsgebiet, das die Lagen 33,7 % und 29,8 % miteinander verbindet. Das Feld 33,7 % hat die Eckpunkte Ag_2S, M und den Punkt M′, der einer festen Lösung von Silbersulfid in der Verbindung $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ entspricht. Beim Verschwinden des Silbersulfids als selbständige Phase beginnt das Lösungsgebiet, das mit der Erhöhung des Silbersulfidüberschusses immer schmaler wird.

Wie aus dem Dreiecksdiagramm ersichtlich ist, trifft die Trennungslinie des Feldes 29, 8 und des Lösungsgebietes die Dreieckskante Sb — Ag im Punkte M. Die Löslichkeit von Antimon in Silber, die durch M gegeben ist, ist erheblich verschieden von der, die im Schmelzdiagramm von Petrenko (17) auftritt. Aus dem vorliegenden Diagramm ergibt sich die Löslichkeit von Antimon in Silber zu 1,5 %. Die von Petrenko angegebene Verbindung Ag_3Sb tritt in dem Dreiecksdiagramm nicht in Erscheinung.

Da nun beim Abbau des reinen Silbersulfids die Gleichgewichtslage von 24,5 % H_2S auftritt, ist es unmöglich, daß das Feld M′ — Ag_2S — M an die Linie Ag — Ag_2S heranreicht. Auch ohne diese Tatsache müßte man eine Verbindungslinie von M nach Ag_2S ziehen. Experimentell wird das dadurch entstehende Feld M — Ag — Ag_2S praktisch kaum geschnitten werden können.

3. Silbersulfid und Bleisulfid.

Die Zusammensetzung der Mischungen waren: 2,72 Ag_2S + 1 PbS, 1 Ag_2S + 3,71 PbS und 1 Ag_2S + 4,95 PbS. Die Beobachtungen sind in den Tabellen 12a, 12b und 12c und in dem Diagramm, Figur 8, zusammengefaßt.

Kurve a in Figur 8 gibt den Abbauversuch bei einem Ueberschuß von Silbersulfid wieder. Bei einem Gehalt von 5 % Schwefel im Bodenkörper fällt sie sprunghaft von der Gleichgewichtslage des Systems Silberpulver-Schwefel-Wasserstoff ab auf eine Horizontale mit der Schwefelwasserstoffkonzentration von 23,31 %. Bei dieser Stufe besitzt der Bodenkörper einen Schwefelgehalt, der dem Verhältnis Ag_2S : PbS = 1 : 1 entspricht. Demnach liegt neben Silber die Verbindung $Ag_2S \cdot PbS$ als zweite feste Bodenphase vor. Durch die Kurve b, Figur 8, und durch die Tabellen 12b u. c wurde dieses Ergebnis bestätigt. Denn bei einem Ueberschuß von Bleisulfid wurde sofort die Gleichgewichtslage der Verbindung gemessen. Außerdem zeigt die Kurve b bereits bei einem Gehalt von 3 % Schwefel im Bodenkörper einen Abfall. Danach besitzt das überschüssige feste Bleisulfid ein Lösungsvermögen für Silbersulfid. Dieses Lösungsvermögen könnte wohl den ständigen Silbergehalt des Bleiglanzes erklären. Die Tabellen

12b u. 12c zeigen, daß der Abfall der Abbaukurven mit Erhöhung des Bleisulfidüberschusses früher eintritt. Die Rückwägungen der abgebauten Bodenkörper bestätigten den Befund.

Fig. 8.

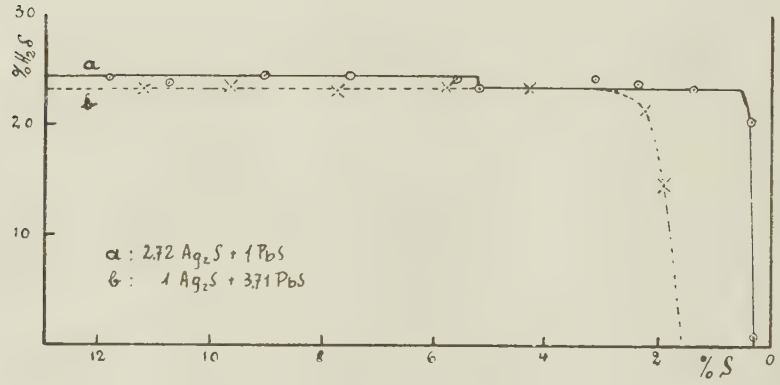


Tabelle 12.

Entschwefelung von Silbersulfid bei Zuschlägen von Bleisulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
a) 2,72 Ag_2S + 1 PbS, Einwage: 0,5462 g Ag_2S.				
1	19,87	97	24,19	11,81
2	19,58	69	23,58	10,71
3	27,35	69	24,43	9,05
4	24,72	67	24,31	7,51
5	30,07	74	24,00	5,59
6	6,42	186	23,33	5,19
7	30,76	52	24,05	3,12
8	9,55	57	23,69	2,47
9	16,04	63	23,25	1,37
10	16,67	68	20,19	0,39
11	25,36	69	0,86	0,29

Entschwefelung von Silbersulfid bei Zuschlägen von Bleisulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
	b) 1 Ag_2S + 3,71 PbS, Einwage: 0,5219 g Ag_2S.			
1	30,37	69	23,26	11,19
2	25,37	66	23,43	9,67
3	31,55	62	22,97	7,75
4	30,84	80	23,42	5,76
5	21,69	98	23,58	4,28
6	32,42	71	21,15	2,24
7	7,26	70	14,51	1,91
	c) 1 Ag_2S + 4,95 PbS, Einwage: 0,3949 g Ag_2S.			
1	26,08	97	23,28	10,90
2	19,80	69	23,25	9,39
3	32,55	68	23,10	6,71
4	32,79	67	22,78	3,89
5	19,84	76	15,74	2,66
6	11,71	186	3,88	2,48

4. Silbersulfid und Strontiumsulfid.

Wie aus der Einleitung hervorgeht, sollte der isotherme Abbau des Systems Silbersulfid + Strontiumsulfid durchgeführt werden zur Untersuchung, ob diese beiden Sulfide eine Komplexbildung eingehen, die sich der Reihe der Sulfidphosphore anschließt, analog der bisher untersuchten Sulfidsysteme : Wismutsulfid + Erdalkalisulfide und Antimonsulfid + Erdalkalisulfide. Jedoch konnte durch die Anwesenheit von Strontiumsulfid keine Veränderung der Gleichgewichtslage des Silbersulfids erreicht werden. Die Mischungsverhältnisse wurden so gewählt, daß einmal Silbersulfid und das andere Mal Strontiumsulfid im Ueberschuß vorhanden war.

Sie betrugen:

1,41 Ag_2S + 1 SrS

1 Ag_2S + 2,12 SrS

Die Tabelle 13a und b zeigen, daß die Gleichgewichtslage vollkommen identisch ist mit der des Systems Haarsilber — S — H. Die abgebauten Bodenkörper zeigten deutliche lange Haarkristalle. Die Bildung war trotz der Anwesenheit des Strontiumsulfids vor sich gegangen im Gegensatz zu den Versuchen mit Ag_2S + PbS.

Tabelle 13.

Entschwefelung von Silbersulfid bei Zuschlägen von Strontiumsulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
	a) 1,41 Ag_2S + 1 SrS, Einwage: 0,5456 g Ag_2S.			
1	10,75	80	23,23	12,20
2	11,78	79	23,05	11,71
3	19,13	71	22,36	10,96
4	18,47	69	22,63	9,66
5	21,02	69	22,32	8,45
6	22,81	71	22,32	7,13
7	23,16	76	22,31	5,75
8	22,45	168	22,90	4,34
9	22,91	64	22,37	2,93
10	22,90	56	20,37	1,57
11	13,65	60	10,33	1,15
12	22,18	68	2,29	1,00
	b) 1 Ag_2S + 2,12 SrS, Einwage: 0,5227 g Ag_2S.			
1	18,39	82	22,83	11,91
2	15,37	79	22,79	11,00
3	23,70	70	22,25	9,66
4	21,40	69	22,49	8,42
5	24,22	69	22,39	6,95
6	25,76	72	21,90	5,37
7	23,72	77	22,09	3,85
8	24,00	169	22,86	2,16
9	23,61	64	15,95	1,02
10	6,24	56	7,86	0,89
11	23,66	60	1,33	0,80
12	23,17	68	0,29	0,79

5. Antimonsulfid + Bleisulfid.

Verbindungen von Antimonsulfid + Bleisulfid sind in einer größeren Anzahl als Mineralien bekannt. In den mineralogischen Handbüchern (18) sind folgende Verbindungen angegeben:

1.	Zinckenit		PbS	+	Sb_2S_3	· 1 : 1
2.	Plagionit	5 „		+ 4 „		· 5 : 4
3.	Jamesonit	5 „		+ 3 „		· 5 : 3
4.	Plumosit	2 „		+ 1 „		· 2 : 1
5.	Boulangerit	5 „		+ 2 „		· 5 : 2
6.	Plumbostibit	3 „		+ 1 „		· 3 : 1
7.	Meneghinit	4 „		+ 1 „		· 4 : 1
8.	Geokronit	5 „		+ 1 „		· 5 : 1

Die Verbindungen: Plumosit (2 : 1) und Plagionit (5 : 4) sind von Jaeger u. van Klooster (19) bei Aufstellung des Schmelzdiagrammes gefunden worden.

Zu meiner Untersuchung dienten die Mischungen: 1,99 Sb_2S_3 + 1 PbS, 1 Sb_2S_3 + 1 PbS und 1 Sb_2S_3 + 2,06 PbS. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 14a, b u. c und in den Diagrammen, Fig. 9a, b u. c zusammengestellt. Ein Blick auf die Diagramme zeigt, daß sämtliche Kurven nicht, wie erwartet, im Punkte 0 % S endigen. Jedoch ergaben die Schwefelbestimmungen der abgebauten Bodenkörper, daß dem Antimonsulfid sämtlicher Schwefel durch den Wasserstoff entzogen war. Während der Versuche war zu beobachten, daß sich größere Mengen eines festen Körpers im kalten Rohrteil niederschlugen. Reines Antimonsulfid sublimiert unter den Versuchsbedingungen erheblich schwächer. Auch ist die Farbe des Beschlages dann heller.

Bei den Rückwägungen der Mischungen nach Beendigung eines jeden Versuches zeigte sich, daß der Gewichtsverlust über den der Entschwefelung hinaus sehr erheblich war. Er war gar nicht zu vergleichen mit dem Verlust, der beim reinen Antimonsulfid auftrat. Schließlich führten die Rechnungen auf Grund des Schwefels, der durch den Abbau nicht erfaßt worden war, zu der Erkenntnis, daß außer Antimonsulfid noch eine erhebliche Menge Bleisulfid sublimiert war. Doch aus den Versuchen mit

Ag_2S — PbS geht hervor, und es ist auch sonst bekannt, daß Bleisulfid bei 400° nicht nennenswert sublimiert.

Nimmt man nun all das zusammen, so ergibt sich das Auftreten einer flüchtigen Antimonsulfid-Bleisulfid-Phase. Ueber die Zusammensetzung dieser Phase liegen keinerlei Anhaltspunkte vor.

Durch diese Erscheinung wird die Deutung aller Kurven unserer Abbauversuche außerordentlich erschwert und ist hier mit erheblicher Unsicherheit behaftet.

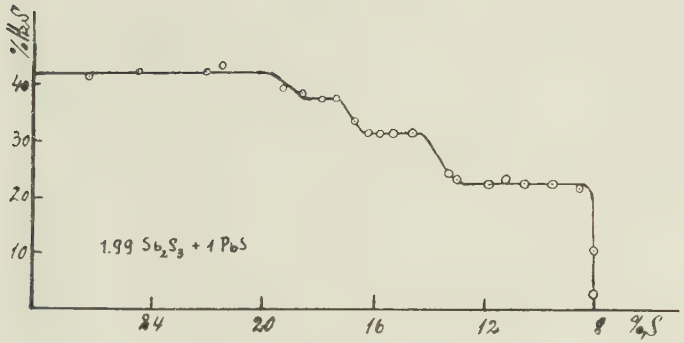
In den Diagrammen treten fünf Gleichgewichtslagen auf. Die Horizontale bei 42 % H_2S in Figur 9a u. b entspricht dem reinen Antimonsulfid, das somit in beiden Versuchen überschüssig vorhanden war. Die Horizontalen bei 31,5, 22,5 und 21,2 % H_2S können durch Verbindungen mit höchstens den Verhältnissen Sb_2S_3 : PbS = 1 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 bestimmt werden, da sie auch beim Abbau 1 Sb_2S_3 + 2,06 PbS, Fig. 9c, auftreten. Demnach bleibt für die Horizontale 37,9 % nur die Wahl zwischen den Verhältnissen 1 : 1, 4 : 5 und 3 : 5 übrig, wenn man voraussetzt, daß außer den bekannten Verbindungsverhältnissen keine anderen auftreten.

Würde die Verbindung 1 Sb_2S_3 · 1 PbS vorliegen, so müßte im Diagramm 9b der Abbau unmittelbar mit einer Gleichgewichtslage beginnen, die dieser Verbindung entspräche. Statt dessen erscheint zuerst die Lage des Sb_2S_3. So läßt der Verlauf der Kurve b vermuten, daß die Horizontale 37,9 dem Plagionit gehört, da sie die schwefelreichste mögliche Verbindung darstellt.

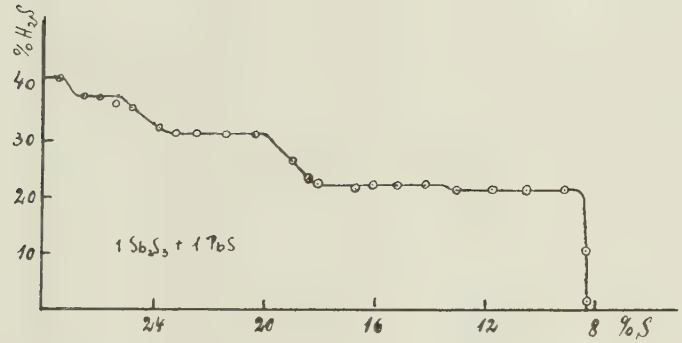
Aus dem Diagramm, Fig. 9c, ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß der Gleichgewichtslage bei 31,5 % H_2S der Plumosit (1 : 2), der Lage bei 22,5 % der Plumbostibit (1 : 3) und der Horizontalen bei 21,2 % der Geokronit zukommt. Die übrigen Diagramme schließen diesen Befund nicht aus.

Die hier dargelegten Kurvendeutungen für das letzte System müssen mit einigen Vorbehalten betrachtet werden, wie wohl aus den Beobachtungen zur Genüge hervorgeht.

Figur 9a.



Figur 9b.



Figur 9c.

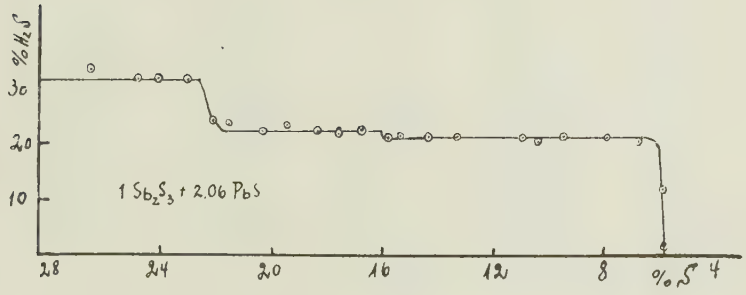


Tabelle 14.

Entschwefelung von Antimonsulfid + Bleisulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
	a) 1,99 Sb_2S_3 + 1 PbS, Einwage: 0,6180 g Sb_2S_3.			
1	28,01	75	41,77	26,29
2	23,24	95	42,37	24,50
3	17,76	82	42,37	23,07
4	17,72	75	43,87	21,54
5	25,27	70	39,89	19,46
6	10,45	84	38,62	18,59
7	7,96	77	37,83	17,93
8	6,43	67	37,95	17,39
9	8,74	87	33,47	16,73
10	6,90	80	31,52	16,24
11	6,04	83	31,47	15,80
12	5,69	69	31,79	15,38
13	10,09	74	31,78	14,62
14	25,31	80	23,49	13,18
15*)	18,14	87	24,27	13,33
16	5,61	70	23,35	13,01
17	19,99	67	22,44	11,89
18	9,38	70	23,27	11,33
19	12,21	74	22,95	10,60
20	16,42	73	22,36	9,63
21	17,18	68	21,78	8,62
22	17,10	93	10,74	8,12
23	6,33	72	2,96	8,07
	b) 1,00 Sb_2S_3 + 1 PbS, Einwage: 0,4840 g Sb_2S_3.			
1	9,71	93	41,19	27,44
2	9,97	70	38,11	26,60
3	6,47	84	37,92	26,04
4	7,38	77	36,77	25,42
5	7,30	88	36,09	24,80
6	12,01	86	32,54	23,87
7	8,42	79	31,71	23,22
8	9,66	82	31,60	22,46
9	13,13	69	31,28	21,41

*) Mischgas mit 27,69 % H_2S.

Entschwefelung von Antimonsulfid + Bleisulfid bei 400° C.

Nr.	Aufgeg. H_2 ccm	Einwirk. Std.	H_2S-Gehalt d. Endgases	Rest-% S im Bodenkörper
10	12,57	74	31,37	20,38
11	18,85	79	26,74	19,03
12	8,98	87	23,73	18,44
13	5,53	70	22,97	18,09
14	20,83	67	21,98	16,78
15	9,63	70	22,85	16,14
16	14,36	73	22,35	15,19
17	15,72	73	22,29	14,13
18	16,38	68	21,94	13,01
19	17,37	93	21,94	11,76
20	17,93	72	21,63	10,48
21	18,84	70	21,60	9,10
22	20,94	91	10,72	8,34
23	10,80	71	1,73	8,27
	c) 1 Sb_2S_3 + 2,06 PbS, Einwage: 0,1413 g Sb_2S_3.			
1	25,82	98	33,35	26,50
2	24,26	72	31,61	24,80
3	10,57	94	31,60	24,05
4	14,15	65	31,50	23,00
5	18,44	97	8,33	22,64
6	9,12	109	24,08	22,10
7	10,38	74	23,90	21,50
8	20,14	85	22,32	20,34
9	14,61	74	23,39	19,44
10	19,03	74	22,46	18,31
11	12,31	96	21,97	17,58
12	13,19	81	22,69	16,75
13	15,79	75	21,30	15,82
14	7,05	69	21,77	15,37
15	17,06	93	21,24	14,33
16	15,77	73	21,37	13,30
17	13,12	109	21,25	12,47
18	23,14	77	21,04	10,94
19	11,13	84	20,62	10,21
20	10,51	52	21,72	9,47
21	22,20	65	21,10	7,90
22	16,44	108	20,74	6,74
23	20,45	88	12,05	5,87
24	21,14	69	1,77	5,75

Zusammenfassung.

1. Bei der Untersuchung von Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Gasgemischen wurde festgestellt, daß Temperaturdifferenzen im Gasraum eine Entmischung herbeiführen. Der Effekt ist temperatur-, konzentrations- und druckabhängig und muß bei der Beurteilung der Gleichgewichtslagen über Sulfidphasen berücksichtigt werden.
2. Das System Silber — Schwefel — Wasserstoff wurde im Temperaturbereich von 400—800° C untersucht. Es ergab sich, daß in diesem System zwei voneinander verschiedene, definierte Gleichgewichtslagen auftreten. Die höhere Lage entspricht dem System Silberpulver — Schwefel — Wasserstoff, die niedere Lage dem System Haarsilber — Schwefel — Wasserstoff. Die Rechnungen auf Grund der Gleichgewichtsmessungen ergeben eine Energiedifferenz beider Silberarten von 153,1 cal. Es wurde festgestellt, daß im festen Zustand Silbersulfid in Silber etwas löslich ist.
3. Im Abbaudiagramm des Systems Silbersulfid — Antimonsulfid trat die Verbindung $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (Miargyrit) auf. Aus dem Dreiecksdiagramm wurde die Phasenbeteiligung bei der Untersuchungstemperatur von 400° C abgelesen.
4. Beim Zuschlag von Bleisulfid zu Silbersulfid wurde bei 400° die Verbindung $Ag_2S \cdot PbS$ festgestellt.
5. Die Anwesenheit von Strontiumsulfid veränderte die Gleichgewichtslage des Silbersulfids nicht.
6. Die isothermen Abbauversuche des Systems Antimonsulfid — Bleisulfid zeigten das Auftreten verschiedener Verbindungen. Wahrscheinlich sind es folgende: $4\ Sb_2S_3 \cdot 5\ PbS$, $1\ Sb_2S_3 \cdot 2\ PbS$, $1\ Sb_2S_3 \cdot 3\ PbS$ und $1\ Sb_2S_3 \cdot 5\ PbS$, die auch als Mineralien: Plagionit, Plumosit, Plumbostibit und Geokronit in der Natur vorkommen.

Literatur.

1. R. Schenck u. H. Pardun: Z. anorg. Ch. 211, 209 (1933).
   R. Schenck u. W. Kroos: unveröff.
   J. Hofmann: Diss. Münster 1935.
2. R. Schenck u. H. Pardun: Z. anorg. Ch. 211, 209 (1933).
   R. Schenck: Z. anorg. Ch. 211, 303 (1933).
3. Chapman: Proc. Roy. Soc. 95, 1 (1916).
   — Phil. Trans. 217, 157 (1917).
   — Phil. Mag. 34, 146 (1917).
   — Phil. Mag. 38, 182 (1919).
   Chapman u. Hainsworth: Phil. Mag. 48, 602 (1924).
4. Enskog: Phys. Z. 12, 538 (1911).
   — Ann. Phys. 38, 742 (1912).
5. R. Schenck u. Th. Dingmann: Z. anorg. Ch. 166, 133 (1927).
6. F. Kurzen: Diss. Münster 1932.
7. P. H. Emmett u. J. F. Schultz: J. A. Chem. Soc. 55, 1382 (1933).
8. Chapman u. Dootson: Phil. Mag. 33, 248 (1917).
9. Ibbs: Proc. Roy. Soc. 99, 385 (1921).
   — Proc. Roy. Soc. 107, 470 (1925).
   Ibbs u. Underwood: Proc. Phys. Soc. 39, 227 (1927).
   Ibbs, Grew u. Hirst: Proc. Phys. Soc. 41, 456 (1929).
   Ibbs u. Grew: Proc. Phys. Soc. 43, 142 (1931).
   Ibbs u. Wakeman: Proc. Roy. Soc. 134, 613 (1932).
   Chapman: Phil. Mag. 51, 1 (1929).
10. Elliot u. Masson: Proc. Roy. Soc. 108, 378 (1925).
11. K. Jellinek u. J. Zakowsky: Z. anorg. Ch. 142, 13 (1925)
12. H. Pélabon: Ann. Chim. Phys. 25, 368 (1902).
13. Keyes u. Felsing: J. Am. Chem. Soc. 42, 246 (1920).
14. M. Watanabe: Chem. Z. 1 1930 I, 161.
15. K. Jellinek u. J. Zakowsky: Z. anorg. Ch. 142, 7 (1925).
16. R. Schenck, R. Fricke, G. Brinkmann: Z. phys. Ch. A 139, 32 (1928).
17. G. J. Petrenko: Z. anorg. Ch. 50, 141 (1906).
18. F. Klockmann: Lehr. d. Mineralogie.
    P. Niggli: Lehr. d. Mineralogie.
19. F. M. Jaeger u. van Klooster: Z. anorg. Ch. 78, 253 (1912).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte fördernde und wohlwollende Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen.

Zugleich möchte ich auch seinem Assistenten, Herrn Dr. N. G. Schmahl für die wertvollen Anregungen und für seine Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Lebenslauf.

Am 9. September 1911 wurde ich in Essen-Borbeck als Sohn des Elektro-Steigers Anton Knepper geboren. Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule bezog ich Ostern 1922 die Rektoratschule des Landschulheimes in Wadersloh (Westf.). Von Ostern 1927 bis Ostern 1931 weilte ich an der Krupp-Oberrealschule in Essen, an der ich auch die Reifeprüfung ablegte. Anschließend widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität in Münster. Am 12. Juni 1933 bestand ich das erste und am 6. Juni 1934 das zweite Verbandsexamen. Danach arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck an der vorliegenden Dissertation.